Ueber den Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau

zur

Erlangung der Doktorwürde

Mittwoch, den 22. Januar 1908, Mittags 12$^1/_2$ Uhr.

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Bruno Mylius.

Opponenten:

cand. phil. **Kurt Gruhl,**
cand. phil. **Ulrich Zeigermann.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1908.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Königlichen Universität Breslau.

Referent: Geheimrat Prof. Dr. **Ladenburg.**

Meinem lieben Vater

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 1905 bis Juli 1907 im chemischen Institut der Universität ausgeführt.

Dem Direktor dieses Instituts, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

erlaube ich mir, für sein mir stets bewiesenes Wohlwollen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Zu ganz besonderem Danke fühle ich mich

Herrn

Prof. Dr. W. Herz

verpflichtet. Er regte mich zu dieser Arbeit an und unterstützte mich bei ihrer Ausführung in liebenswürdigster Weise. Auch das persönliche Interesse, das er mir gegenüber bekundet hat, wird mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545318_0088

Ich gestatte mir ferner, den Herren

Prof. Dr. C. Hintze

und

Prof. Dr. O. Lummer

für das mir erwiesene grosse Wohlwollen sowie für die Förderung, die sie meinen Studien angedeihen liessen, verbindlichst zu danken.

Ebenso danke ich den Herren

Prof. Dr. R. Abegg,

Privatdocent Dr. O. Sackur

und

Dr. G. Baumann

herzlichst für die vielen wissenschaftlichen Anregungen, die sie mir während meiner Studienzeit gegeben haben und das freundliche Interesse, das sie mir stets entgegenbrachten.

Einleitung.

Chemische Reaktionen werden sehr durch äussere Umstände beeinflusst. Temperaturerhöhung bewirkt im allgemeinen eine Erhöhung der Geschwindigkeit, mit welcher der chemische Umsatz vor sich geht, und zwar steigt die Geschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung um 10^0 etwa auf ihren doppelten Wert. Doch sind auch Ausnahmen von dieser Regel bekannt. Man kennt auch Reaktionen, bei denen der Temperaturcoefficient wesentlich höher liegt; andererseits nimmt nach Klara C. Benson die Geschwindigkeit der Bildung von Jod in einem Gemisch, welches Chromsäure, Jodkali und Ferrosulfat enthält, sogar mit steigender Temperatur ab (Journ. f. phys. Ch. 8, 116—121).

Auch der Einfluss des Lichtes kann bei vielen Reaktionen von massgebender Bedeutung sein. Ein ganzer Abschnitt der physikalischen Chemie, die Photochemie, handelt ausschliesslich von Reaktionen, die durch ihre Abhängigkeit vom Lichte interessant sind.

Setzt man zu einem Reaktionsgemisch Fremdstoffe, so verändern dieselben häufig die Reaktionsgeschwindigkeit, ohne sich selbst an der Reaktion dauernd zu beteiligen. Man nennt derartige Stoffe bekanntlich Katalysatoren und hat für sie in vielen Fällen die Gesetzmässigkeit aufstellen können, dass die Katalysatorwirkung der Katalysatormenge proportional ist. Eine Zusammenstellung wichtiger Katalysatoren hat Boden-

stein (Zeitschr. f. Elektrochem. 9,732) gegeben. Wirkt ein Fremdstoff beschleunigend auf eine Reaktion, so bezeichnet man ihn als positiven Katalysator. Aluminiumchlorid ist z. B. ein derartiger Stoff bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion:

$$C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5CH_3 + HCl.$$

Auch negative Katalysatoren sind zahlreich beobachtet worden. Die Wirkung von Arsenverbindungen beim Kontaktschwefelsäureverfahren ist als negative Katalyse aufzufassen. Während die Reaktion $2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$ bei Gegenwart von fein verteiltem Platin zu einer guten Ausbeute an SO_3 führt, versagt sie nach einiger Zeit, wenn das Schwefeldioxyd arsenhaltige Verunreinigungen mit sich führt. Ebenso konnte Bodenstein (Z. f. physikal. Ch. 46,725) die bei Gegenwart von Platin schnellverlaufende Knallgasbildung durch Jod zum Stillstand bringen. (Weiteres siehe W. Heiz „Katalyse". Samml. chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von F. B. Ahrens).

Ferner kann die Oberfläche der Gefässe, in denen man Reaktionen sich abspielen lässt, die Geschwindigkeit katalytisch beeinflussen. Dies ist besonders bei Gasreaktionen nicht selten. Bodenstein (Zeitsch. f. physik. Ch. 29, 665) wies nach, dass bei der Bildung von Wasser aus seinen Elementen in Porzellangefässen die Reaktionsgeschwindigkeit der Grösse der Porzellanfläche proportional ist. Im homogenen flüssigen System dagegen konnte man für diese Erscheinungen noch kein Beispiel finden. Speranski (Z. f. physik. Ch. 5, 607—608) mass zwar die Geschwindigkeit der Zuckerinversion in zwei gleich konzentrierten angesäuerten Lösungen, von denen die eine wie gewöhnlich verwendet wurde, die andere aber in einer mit Glasperlen gefüllten Flasche sich befand. Trotzdem nun die Berührungsfläche in der zweiten Lösung eine ungleich grössere war, blieb die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb der sehr kleinen Versuchsfehler die gleiche.

Eine Beeinflussung der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen durch den äusseren Druck entdeckte zuerst Röntgen. Er beobachtete, dass die Inversion des Rohrzuckers durch Säuren unter dem Einfluss des Druckes verlangsamt wird. Dagegen wird nach Rothmund (Z. f. physik. Ch. 20, 168—79) die Verseifung des Methyl- resp. Aethylacetats bei Gegenwart von HCl durch Druck beschleunigt.

Man hat auch Versuche angestellt, ob der Magnetismus eine Geschwindigkeitsänderung bei Reaktionen hervorrufen kann, aber mit negativem Erfolg. (Morris Löb. Ann. d. Ch. 13, 145—53).

Mit besonderem Interesse hat man sich gegenwärtig wieder dem Problem zugewandt, wie sich die Reaktionsgeschwindigkeit eines in einer Lösung sich abspielenden Prozesses mit der Natur des Lösungsmittels ändert. N. Menschutkin studierte diese Frage zuerst an der Bildung der Ester verschiedener Alkohole mittels Essigsäureanhydrids (Z. f. physik. Ch. 1, 611) und an der Vereinigungsgeschwindigkeit von Alkylhaloiden mit Alkylaminen (Z. f. physik. Ch. 6, 41).

Die Reaktion

$$NR_3 + RX = NR_4X$$

verläuft bimolekular und, sind die Ausgangsmaterialien in äquimolekularen Mengen zugegen, so hat die Gleichung $\frac{X}{t\,(A-X)} = k \cdot A$ für diesen Vorgang Giltigkeit (s. Nernst, Theoretische Chemie).

Folgende Tabelle zeigt den Einfluss des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit der Reaktion:

$$N(C_2H_5)_3 + C_2H_5J = N(C_2H_5)_4J.$$

Tabelle I. (Temp. 100°).

Lösungsmittel	k·A
Hexan	0,000180
Heptan	0,000235
Xylol	0,00287
Benzol	0,00584
Aethylacetat	0,0223
Aethylaether	0,000757
Methylalkohol	0,0516
Aethylalkohol	0,0366
Allylalkohol	0,0433
Benzylalkohol	0,133
Aceton	0,0608.

Die Gegenwart einer Hydroxylgruppe sowie ungesättigter Bindungen sind hiernach für die Reaktionsgeschwindigkeit günstig.

Die Frage, ob die Geschwindigkeit des chemischen Prozesses durch dieselben Medien immer auf die nämliche Weise verändert wird, beantwortet Menschutkin bejahend und führt folgende Tabellen zum Beweise an. (loc. cit. 6, 48).

Tabelle II.

Propyljodid + Triaethylamin.

Lösungsmittel	k·A	Verhältniszahl
Benzol	0,000945	3,2
Brombenzol	0,00570	19,2
Aceton	0,0116	39,7
Acetophenon	0,0292	100.

Tabelle III.

Aethyljodid + Triaethylamin.

Lösungsmittel	k·A	Verhältniszahl
Benzol	0,00584	4,5
Brombenzol	0,027	20
Aceton	0,0698	46,9
Acetophenon	0,1294	100.

Die Geschwindigkeitskonstanten sind für Propyljodid in sämtlichen Lösungsmitteln kleiner als diejenigen für Aethyljodid. Die Verhältniszahlen aber (die höchste Konstante ist = 100 gesetzt) kommen sich sehr nahe, d. h. in den angeführten Fällen haben die Lösungsmittel den nahezu gleichen Einfluss.

Diese Regelmässigkeit, die Menschutkin für zahlreiche andere Reaktionen zwischen homologen Gliedern fand, tritt aber bei wesentlich anderen Reaktionen nicht mehr auf. Carrara (Gazz. chim. ital. 24, 1) verfolgte die Reaktion:

$$C_2H_5J + (C_2H_5)_2S = (C_2H_5)_3SJ.$$

Ich fasse die von ihm erhaltenen Resultate in folgender Tabelle zusammen:

Tabelle IV. (Temp. 100°).

Lösungsmittel	k·A
Methylalkohol	0,0205
Aethylalkohol	0,0146
Normalpropylalkohol	0,0084
Allylalkohol	0,0297
Benzylalkohol	0,0587
Aceton	0,00015.

Hier ordnen sich die Lösungsmittel nicht in derselben Reihe, wie bei Menschutkins Reaktion (Tab. I). In den Untersuchungen des letzteren ligt das Geschwindigkeitsmaximum beim Benzylalkohol und beim Aceton, in denen Carraras beim Methylalkohol, während in Aceton die Geschwindigkeit am geringsten ist.

Während Menschutkin für den Einfluss der Lösungsmittel ihre Konstitution und die der in ihnen reagierenden Komponenten zur Erklärung heranzieht (siehe auch Z. f. physik. Ch. 34, 157), versucht man in letzter Zeit, auch Zusammenhänge zwischen den physikalischen Eigenschaften der Medien und ihrem Einfluss auf die Geschwindigkeit von Reaktionen zu konstruieren. Buchböck fand die Zer-

setzungsgeschwindigkeit der Thiokohlensäure in wässrigen isosmotischen Lösungen, die in Bezug auf die Thiokohlensäure im Gleichgewicht stehen, der inneren Reibung dieser Lösungen umgekehrt proportional. (Z. f. physik. Ch. 34, 229). Walden hat, wie ich seinem am 5. Juli in der hiesigen Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrage: „Der Einfluss des Lösungsmittels auf den Verlauf chemischer Reaktionen“ entnehme, für die Vereinigungsgeschwindigkeit von Triäthylamin und Aethyljodid in zahlreichen nicht alkoholischen Lösungsmitteln die Beziehung bestätigt gefunden:

$$\frac{D.E.}{\sqrt[3]{k}} = \text{Constans,}$$

wo D.E. die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und k die Geschwindigkeitskonstante bedeuten. Wenn auch bei dieser einen Reaktion diese Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Dielektrizitätskonstante konstatiert werden konnte, so muss man sich doch hüten, denselben gesetzmässigen Zusammenhang ohne weiteres auch für andere Reaktionen anzunehmen. Denn die Wirkungsweise ein und desselben Lösungsmittels wird schon ganz verschieden sein, wenn man es mit Substitutionsreaktionen anstatt mit Additionsreaktionen zu tun hat. Ich habe z. B. bei der Addition von Jod an Allylalkohol in Tetrachlorkohlenstofflösung eine grössere Geschwindigkeitskonstante erhalten als in Chloroform, während Herr cand. phil. Dick, der auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Herz im hiesigen Institut augenblicklich die Geschwindigkeit der Substitution von Wasserstoff durch Brom beim Nitrobenzol in denselben Lösungsmitteln messend verfolgt, das Entgegengesetzte gefunden hat. Es ist überhaupt sehr fraglich, ob man für den Einfluss des Lösungsmittels auf die verschiedenen chemischen Reaktionen wird ein allgemein giltiges Gesetz aufstellen können. Jedenfalls müssen noch bedeutend mehr Untersuchungen, als es bisher geschehen, über diesen Punkt angestellt werden.

Die im Folgenden mitgeteilten Versuchsergebnisse sollen dazu beitragen, die grosse Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel zu zeigen.

Experimenteller Teil.

Schon früher sind reaktionskinetische Messungen über die Addition von Halogenen an organische Körper mit einer Doppelbindung ausgeführt worden, und zwar von Reicher (van't Hoff, Chemische Dynamik 1896. S. 109) an der Fumarsäure und von Plotnikow (Z. f. physik. Ch. 53, 605) am Aethylen. Nachdem ein Auszug des ersten Teiles meiner Arbeit 1906 in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft (B. 39, 3816) veröffentlicht worden war, erschienen, bezugnehmend darauf, im Jahre 1907 weitere Untersuchungen von Bauer (Ber. 39), Sudborough (Proeed. Chem. Soc. 22, 318—19) und Ernest Barret (ebendaselbst 23, 18—19), die ebenfalls sich mit der Frage der Additionsgeschwindigkeit beschäftigen und die von mir gemachten Beobachtungen bestätigten.

I. Die Addition von Brom an Zimtsäure.

Fügt man zu einer Lösung von Zimtsäure in Schwefelkohlenstoff Brom, so bildet sich (Fittig und Binder Ann. 195, 140) eine Dibromhydrozimtsäure:

$$C_6H_5CH : CHCOOH + Br_2 = C_6H_5CHBr . CHBrCOOH.$$

Dasselbe ist der Fall, wenn man einen anderen indifferenten Stoff als Lösungsmittel benutzt. So erhielt ich z. B. aus einer Lösung in Chloroform einen Körper, der durch seinen Schmelzpunkt 195° und eine von mir ausgeführte Analyse

	C.	H.
ber.	35,06%	2,63%
gef.	35,04%	2,9%

sich ebenfalls als das Dibromid erwies.

Die Dibromhydrozimtsäure enthält zwei asymmetrische ungleiche Kohlenstoffatome, sodass zwei razemische Formen möglich sind. Wird das eine asymmetrische Kohlenstoffatom a, das andere b genannt, so werden die beiden Razemverbindungen durch die Schemata:

(+ a + b) (— a — b) und
(+ a — b) (— a + b) zu bezeichnen sein.

Dass bei der Addition von Halogenatomen diese beiden Isomeren entstehen können, geht aus den Untersuchungen von Liebermann und Finkenheiner (Ber. 28, 2235) hervor, welche zeigten, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Zimtsäure im Licht und im Dunkeln zwei verschiedene Dichloride entstehen. Bei der Einwirkung von Brom entstehen auch zwei Isomere, das eine aber in so untergeordneter Menge, dass dasselbe von Liebermann vollkommen übersehen wurde. Erst Michael (Ber. 34, 3640) gelang der Nachweis, dass sich beim Arbeiten im Dunkeln und unter Eiskühlung neben dem oben erwähnten Dibromid eine geringe Menge (etwa 10%) eines zweiten (S. P. 91°) bildet. Er nannte diesen neuen Körper Zimtsäure-Allodibromid. Da ich meine Versuche weder im Dunkeln noch unter Eiskühlung ausgeführt habe, so war bei ihnen das Entstehen des Allodibromides so gut wie ausgeschlossen.

Die Bildung der beiden im Razemkörper vereinigten optischen Antipoden muss gleich schnell vor sich gehen, da sie sich spiegelbildlich gleich verhalten. Die von mir studierte Additionsreaktion ist also vollkommen eindeutig.

A. Die Reinigung der Materialien.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit bekanntlich bereits von der Gegenwart geringer Verunreinigungen ungemein abhängig ist, so musste auf die Reindarstellung der

Substanzen besonderer Wert gelegt werden. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, die als Lösungsmittel zur Verwendung kamen, wurden als reine Präparate von C. A. F. Kahlbaum bezogen. Sie standen stets über geschmolzenem Chlorkalcium und wurden jedesmal vor dem Gebrauche unter möglichstem Abschluss der Luftfeuchtigkeit abdestilliert.

Die von Kahlbaum bezogene synthetisch dargestellte Zimtsäure krystallisierte ich mehrmals aus absolutem Alkohol und aus Chloroform um. Sie besass den Schmelzpunkt 133°.

Das Brom benutzte ich in drei Reinheitsgraden, und zwar: Technisches Brom, reines Brom „Kahlbaum“ und von mir selbst gereinigtes Brom. Letzteres stellte ich dar, indem ich reines Brom „Kahlbaum“ durch Schütteln mit conc. Schwefelsäure entwässerte und durch fraktionierte Krystallisation (siehe Bruner, Z. f. physik. Chem. 41, 514) von fremden Beimengungen befreite. Es hinterliess beim Verdunsten keinen Rückstand, auch konnte ich die Gegenwart von Cl oder J nicht mehr nachweisen.

B. Versuchsmethode.

Da beim Arbeiten in Flaschen sich Verluste an Brom wegen seiner grossen Flüchtigkeit nicht vermeiden liessen, nahm ich helle ausgezogene Reagenzgläser. Diese wurden mit Chromsäure und Wasserdampf (siehe Ostwald-Luther, Physiko-Chemische Messungen S. 403) gereinigt und blieben bis zum Gebrauch mehrere Täge in einem mit Chlorcalcium beschickten Trockenturm. Alsdann pipettierte ich in sie Zimtsäurelösungen von bestimmtem Gehalt und titrierte Bromlösungen hinein, schmolz sie schnell zu und liess das Reaktionsgemisch im Thermostaten bei 25° hängen. Nach bestimmten Zeiten öffnete ich die Gläser unter conc. Jodkaliumlösung durch Zerschlagen und titrierte die dem übrig gebliebenen Brom äquivalente Menge Jod mit Natriumthiosulfat und Stärke zurück.

Der Endpunkt der Titration war gut zu bestimmen, doch trat bald nachher wieder eine Bläuung auf, die sich darauf zurückführen lässt, dass die vorhandene Dibromhydrozimtsäure rückwärts in Zimtsäure und Brom zerfällt, das aus dem überschüssigen Jodkalium Jod freimacht. Diese Zersetzung der Dibromhydrozimtsäure ist vorauszusehen, da es sich hier um eine im homogenen System verlaufende Reaktion handelt, die zu einem Gleichgewicht führen muss (Bauer, Journ. f. prakt. Chem. (2) 72, 201). Diese Gegenreaktion konnte aber praktisch vernachlässigt werden, da besondere Versuche zeigten, dass in einer Lösung des Dibromides in den verwendeten Lösungsmitteln auch nach vielen Tagen Brom nicht nachweisbar war, dass es also nur in Spuren zugegen sein konnte. Das Gleichgewicht ist also sehr weit nach der Seite des Dibromides verschoben. Bei Gegenwart von Jodkalium aber genügt, wie weitere Versuche lehrten, diese Spur, um eine minimale Menge Jod in Freiheit zu setzen, und da hierdurch das Gleichgewicht gestört wird, spaltet sich eine neue Spur Brom ab, die wieder auf Jodkalium wirkt u. s. w., bis schliesslich die Bläuung immer mehr und mehr sichtbar wird.

Nach der oben angeführten Bildungsgleichung steht zu erwarten, dass die Addition von Brom an Zimtsäure bimolekular verläuft und, da die Reaktion praktisch zu Ende geht, die Gleichung gilt:

$$\frac{1}{t(A-B)} \cdot \log.\ \text{nat.}\ \frac{B(A-x)}{A(B-x)} = k$$

Bei der Ausrechnung der Gleichung habe ich, wie üblich, an Stelle der natürlichen die Brigg'schen Logarithmen benutzt.

C. Versuche.

I. in Chloroform.

Zunächst führe ich einige Versuche an, die mit dem von mir gereinigten Brom angestellt wurden. In den Tabellen bedeutet x stets die Millimole verbrauchter Substanz,

t ist in Stunden ausgedrückt, A und B sind die Anfangskonzentrationen.

Tab. I.

A = 2,0303 Millimol Zimts. in 20 ccm.
B = 1,004 Millimol (von mir gereinigtes) Br_2 im 20 ccm.

t	x	k
1	0,0911	$2{,}1 . 10^{-2}$
2	0,0982	1,1
6	0,2135	0,9
11	0,3157	0,8
21	0,5141	0,85
30	0,6396	0,9

Tab. II.

A = 1,0604 Millimol (von mir gereinigtes) Br_2 in 20 ccm.
B = 0,5397 Millimol Zimts. in 20 ccm.

t	x	k
2	0,0928	$4{,}1 . 10^{-2}$
4	0,1027	2,3
9	0,1641	1,8
$20^1/_2$	0,2942	1,9
34	0,3777	1,9
$46^1/_2$	0,4195	1,8

Tab. III.

A = 0,9877 Millimol (von mir gereinigtes) Br_2 in 20 ccm.
B = 0,5396 Millimol Zimts. in 20 ccm.

t	x	k
1	0,0405	$3{,}0 . 10^{-2}$
$2^1/_2$	0,0714	2,6
5	0,1095	2,0
8	0,1380	1,8
23	0,2939	1,8

Die k-Werte in den drei Tabellen zeigen mit Ausnahme der ersten Versuche eine gute Konstanz. Bei allen Versuchen in Chloroform traten anfangs zu hohe Werte auf. Auch Hugo Bauer (loc. cit.) erhielt bei der Addition von Brom an Stilben und einiger seiner Derivate zunächst einen Gang. Er glaubt dieses Schwanken in der Konstanz auf die anfängliche Bildung von Perbromiden zurückführen zu können, wie sie Hantzsch in seiner Arbeit: „Ueber die Anlagerung von Halogenen und Perhalogenwasserstoffsäuren an Sauerstoffverbindungen" beschreibt. (Ann. d. Ch. 349, 1) Eine Perbromidbildung ist zwar auch im vorliegenden Fall möglich, doch ist hervorzuheben, dass bei allen Reaktionsvorgängen sich anfänglich Störungen bemerkbar machen werden, da der Augenblick des Beginnes der Reaktion nicht ganz exakt zu bestimmen ist, und da beim Vermischen der Stoffe und Zuschmelzen der Gefässe Wärmetönungen auftreten können, welche besonders die ersten Versuche mit Fehlern behaften.

Direkt vergleichbar sind die Konstanten von Tab. I mit denen von II und III nicht, da, um nicht zu negativen Werten zu gelangen, in Tab. II und III, wo die doppelte Menge Brom der angewandten Zimtsäuremenge entspricht, A und B vertauscht werden mussten.

Den Tabellen I, II und III entsprechen die drei folgenden Nur verwandte ich bei ihnen nicht das von mir gereinigte Brom, sondern reines Brom „Kahlbaum". Bei diesen Versuchen war zu erwarten, dass die Reaktion sich schneller abspielen würde. Denn Fremdstoffe, wie sie auch noch das reine Kahlbaum'sche Präparat im Gegensatz zu dem von mir durch fraktioniertes Auskrystallisieren gewonnenen enthält, konnten wohl katalysierend wirken Andererseits war zu befürchten, dass die k-Werte grössere Schwankungen aufweisen würden, da die evtl. Fremdstoffe (es handelt sich vor allem um Chlor und Jod) den einfachen Reaktionsverlauf stören würden.

Tab. IV.

A = 2,03 Millimol Zimts. in 20 ccm.
B = 1,04 Millimol Br_2 (Kahlbaum) in 20 ccm.

t	x	k
1/6	0,0201	$2{,}5 . 10^{-2}$
1	0,1558	3,4
2	0,2769	3,6
3	0,2966	2,6
4	0,3474	2,4
5	0,5176	3,5

Tab. V.

A = 2,03 Millimol Zimts. in 20 ccm.
B = 0,978 Millimol Br_2 (Kahlbaum) in 20 ccm.

t	x	k
1	0,1521	$3{,}8 . 10^{-2}$
2	0,1954	2,5
3	0,3031	2,9
6	0,3937	2,1

Tab. VI.

A = 0,9417 Millimol Br_2 (Kahlbaum) in 20 ccm.
B = 0,5415 Millimol Zimts. in 20 ccm.

t	x	k
1	0,1224	$12{,}7 . 10^{-2}$
2	0,1437	7,8
3	0,2166	9,0
6	0,2914	7,3
7	0,3319	8,0
8	0,3653	8,6

Die Tabellen zeigen die Richtigkeit meiner Ueberlegungen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist auf das Drei bis Vierfache gestiegen, die Konstanz aber schlechter als zuvor.

Noch bedeutender müssen diese Erscheinungen beim technischen Brom hervortreten.

Tab. VII.

A = 2,42 Millimol Zimts. in 20 ccm.

B = 1,047 Millimol Br_2 (technisches) in 20 ccm.

t	x	k
$^1/_6$	0,656	$126{,}0 . 10^{-2}$
$^1/_3$	0,771	66,0
$^1/_2$	0,825	72,0
$^2/_3$	0,869	62,5
$^5/_6$	0,900	56,5
1	0,933	54,5
$1^1/_6$	0,951	51,5
$1^1/_3$	0,971	50,5

Tab. VIII.

A = 3,05 Millimol Zimts. in 20 ccm.

B = 1,20 Millimol Br_2 (technisches) in 20 ccm.

t	x	k
$^1/_6$	0,657	$77{,}4 . 10^{-2}$
$^1/_3$	0,805	55,8
$^2/_3$	0,940	40,8
$^5/_6$	1,006	39,6
1	1,029	36,6
$1^1/_6$	1,073	36,6

Tab. IX.

A = 3,06 Millimol Zimts. in 20 ccm.

B = 2,33 Millimol Br_2 (technisches) in 20 ccm.

t	x	k
$^2/_3$	1,71	$47{,}2 . 10^{-2}$
$^5/_6$	1,814	43,2
1	1,918	44,4
$1^1/_6$	1,951	40,8

Tab. X.

A = 2,42 Millimol Zimts. in 20 ccm.
B = 1,035 Millimol Br_2 (technisches) in 20 ccm.

t	x	k
$^1/_6$	0,559	$96{,}0 . 10^{-2}$
$^1/_3$	0,743	84,0
$^1/_2$	0,807	66,0
$^2/_3$	0,861	63,0
$^5/_6$	0,874	52,8
1	0,922	54,4
$1^1/_6$	0,940	50,4

Die Konstante (Tab. VII—X) ist etwa 40—60 mal grösser geworden (gegen Tab. I), auch die Schwankungen sind erheblich stärker (geg. Tab. IV u. V). Doch zeigt sich, dass die letzten Werte einer Konstanz zustreben.

Um die Wirkung von Katalysatoren auf die Reaktion noch genauer kennen zu lernen, versuchte ich, den Reaktionsvorgang bei Gegenwart von abgewogenen Mengen von Fremdstoffen messend zu verfolgen. Als Fremdstoffe habe ich in einem Falle Jod, im anderen Bromoform gewählt. Nach Liebermann und Sachse (Ber. 24, 4112 u. 2588) wirkt Jod auf Zimtsäure allein nicht ein. Auch mir gelang es trotz tagelanger Beobachtung nicht, Jod an Zimtsäure zu addieren.

Das dem Reaktionsgemisch zugesetzte Jod (Tab. XI und XII) war reines Kahlbaum'sches Präparat, das zur möglichsten Entfernung von Chlor und Brom einmal mit Jodkalium und dann noch mehrmals für sich allein sublimiert worden war und lange Zeit im Exsiccator gestanden hatte.

Tab. XI.

A = 2,0235 Millimol Zimts. in 20 ccm.
B = 0,9764 Millimol Br_2 (von mir gereinigt) in 20 ccm.
0,0102 gr. J. in 20 ccm. Lösung.

t	x	k
1	0,3885	$11{,}9 . 10^{-2}$
$1^1/_6$	0,4151	11,5
$1^1/_2$	0,4666	10,7
$1^5/_6$	0,5108	10,2
$2^1/_3$	0,5698	9,7
$2^5/_6$	0,6140	9,2
$3^1/_3$	0,6533	8,9

Tab. XII.

A = 2,0237 Millimol Zimts. in 20 ccm.
B = 1,007 Millimol Br_2 (von mir gereinigt) in 20 ccm.
0,0207 gr. J in 20 ccm. Lösung.

t	x	k
$^1/_6$	0,2573	$40{,}7 . 10^{-2}$
$^1/_3$	0,3736	33,3
$^1/_2$	0,4516	29,3
$^5/_6$	0,5649	25,4
$1^1/_6$	0,6410	23,1 .
$1^2/_3$	0,7260	21,3
$2^1/_3$	0,7900	19,0

Das Jod hat zweifellos katalytisch eingewirkt, denn die k-Werte sind viel grösser wie bei dem analogen Versuche ohne Jodzusatz (Tab. I). Sie zeigen aber einen Gang. Dieser ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass auch Jod bei Gegenwart von Brom in mehr oder minder starkem Masse von der Zimtsäure gebunden worden ist, und dass also die bei den Titrationen für das Jod gemachten Abzüge ungenau sind. Wie man aber aus den Tabellen gut erkennt, zeigt sich trotzdem die Reaktionsgeschwindigkeit annähernd proportional der Konzentration des Katalysators erhöht, eine Erscheinung, die, wie schon erwähnt, für Katalysatoren allgemein ist.

Ganz anders verhält sich Bromoform. Ich reinigte es, indem ich es mit Chlorcalcium (geschmolzenem) trocknete und dann über Silberoxyd destillierte.

Tab. XIII.

A = 2,0235 Millimol Zimts. in 20 ccm.
B = 1,0265 Millimol Br_2 (von mir gereinigt) in 20 ccm.
0,1 ccm. Bromoform auf 20 ccm. Lösung.

t	x	k
$^1/_2$	0,0585	$2{,}5 . 10^{-2}$
1	0,0742	1,6
3	0,1316	1,0
$16^1/_2$	0,4337	0,8
23	0,5708	0,9

Ein Zusatz von Bromoform scheint zunächst störend auf den Reaktionsverlauf zu wirken; denn die Anfangswerte liegen hier (Tab. XIII) etwas höher als in Tabelle I. Nach einigen Stunden aber ist von einer Beeinflussung nichts mehr zu merken, und es stellt sich dieselbe Geschwindigkeitskonstante wie bei den bromoformfreien Versuchen ein. Bromoform ist also kein Katalysator für die vorliegende Reaktion. Dieses Resultat ist deswegen erwähnenswert, weil es beweist, dass nicht die Gegenwart jedes Fremdstoffes katalytisch wirkt, sondern dass die Art der für eine Reaktion als Katalysatoren in Betracht kommenden Körper spezifisch ist.

II. in Tetrachlorkohlenstoff.

Tab. XIV.

A = 0,9415 Millimol Br_2 (von mir gereinigt) in 20 ccm.
B = 0,5401 Millimol Zimts. in 20 ccm.

t	x	k
3	0,1049	$3{,}5 . 10^{-2}$
8	0,3037	5,9
18	0,4124	5,2

Im Tetrachlorkohlenstoff führte ich zahlreiche Versuche aus. Doch war es nicht möglich, einwandsfreie Resultate zu erhalten, da immer Störungen auftraten. Die Versuche in Chloroformlösung besitzen daher eine viel grössere

Genauigkeit. Sudborough (loc. cit.) untersuchte die Addition von Brom an Zimtsäure und einige ihrer Ester ebenfalls in CCl_4. Auch seine Werte weisen in der Konstanz grosse Schwankungen auf. Sie lassen sich mit den in Tab. XIV. angegebenen Zahlen nicht direkt vergleichen, da er technisches Brom benutzte. Aus seiner Arbeit ist die grosse Abhängigkeit der Reaktion vom Lichte zu erwähnen. Er fand bei den Versuchsreihen, die er in hellen Flaschen ansetzte, eine erheblich höhere Konstante, als bei denen, die er in dunklen Flaschen ausführte. Dass das Licht einen grossen Einfluss auf die Reaktion zwischen Brom und Zimtsäure ausübt, liess sich voraussehen, da nach Michael (S. 16) überhaupt ein ganz neues Reaktionsprodukt entsteht. Auch Barret (loc. cit.) beschäftigte sich mit der Einwirkung des Lichtes auf diese Reaktion. Er benutzte als Lösungsmittel Wasser und musste daher in sehr verdünnten Lösungen arbeiten. Aus seinen Untersuchungen geht hervor, dass äquimolekulare Mengen von Zimtsäure und Brom in 0,001 Normallösung sich bei künstlicher Beleuchtung bereits in 30 Sec. (Temp. 25,5°) vereinigen. Genauere Berechnungen über den Verlauf der Reaktion hat Barret nicht ausgeführt, und er kann dies auch nicht, da bei den von ihm notwendiger Weise benutzten geringen Konzentrationen die Fehler prozentual zu sehr ins Gewicht fallen.

Mir kam es hauptsächlich darauf an, den Einfluss des Lösungsmittels zu studieren, und wie aus Tab. XIV und Tab. II hervorgeht, ist derselbe bedeutend. Denn die Reaktion verläuft in Tetrachlorkohlenstoff etwa 3—4 mal so schnell wie in Chloroform, was trotz der erwähnten Störungen aus den k-Werten ersichtlich ist.

III. in Schwefelkohlenstoff.

In Schwefelkohlenstofflösung geht die Addition von Brom an Zimtsäure sehr schnell vor sich. Quantitative Messungen, die ich mehrfach versuchte, misslangen aber stets, da immer Unregelmässigkeiten auftraten, die vielleicht auf eine katalytische Wirkung der in verschiedenem Masse beim Zuschmelzen

der Gefässe sich abscheidenden Schwefelmengen zurückzuführen sind. Um die Geschwindigkeit, mit der die Reaktion in diesem Lösungsmittel sich abspielt, mit der in Chloroformlösung erhaltenen wenigstens schätzungsweise vergleichen zu können, möchte ich einen Versuch anführen:

A (Millimol von mir gereinigtes Br_2 in 20 ccm) war = 0,8973, B (Millimol Zimts. in 20 ccm.) = 0,5396. Innerhalb einer halben Stunde waren 0,470 Millimol Br_2 verbraucht, also etwa die Hälfte der ursprünglich vorhandenen Menge. Die Konstante ergibt sich zu 2,01. In Schwefelkohlenstofflösung verläuft also die Reaktion ca. 100 mal schneller als in Chloroform (vgl. Tab. II u. III).

IV. Zersetzung des Zimtsäurebromides.

Wie auf Seite 18 erwähnt wurde, färbten sich die mit Thiosulfat und Stärke titrierten Zimtsäure-Bromlösungen alsbald wieder blau, und diese Erscheinungen erklärte ich dahin, dass das gebildete Zimtsäuredibromid in sehr geringem Masse zerfällt und dieser Zerfall bei Gegenwart von Jodkalium immer weiter fortschreitet. Es erschien mir notwendig, exakt nachzuweisen, dass diese Zersetzung so langsam erfolgt, dass sie keinerlei Störungen bei der Titration der Reaktionsversuche, die ich oben beschrieben habe, veranlassen konnte. Die Zersetzung entspricht der Gleichung:

$$C_6H_5CHBr \cdot CHBrCOOH = C_6H_5CH{:}CHCOOH + Br_2.$$

Um dieselben Verhältnisse zu haben, wie bei den besprochenen Titrationen, und um Fehlern, die infolge der Flüchtigkeit des Broms entstehen könnten, vorzubeugen, habe ich die Versuche nach derselben Methode wie oben angestellt. Nur enthielten diesmal die zugeschmolzenen Reagenzgläser 10 ccm. einer bekannten wässrigen Jodkaliumlösung und 10 ccm. einer Lösung von Dibromhydrozimtsäure in Chloroform. Die nach bestimmten Zeiten abgespaltene Brommenge war durch das von ihr aus der Jodkaliumlösung freigemachte Jod gegeben und wurde titrimetrisch gemessen.

Sie ist in den folgenden Tabellen unter x eingetragen. t bedeutet jetzt Tage.

Tab. XV.

A = 0,325 Millimol Dibromid in 10 ccm. Chloroform.
0,664 gr. KJ. in 10 ccm. Wasser.

t	x
1	0,0254
4	0,0592
6	0,0759
8	0,0977

Tab. XVI.

A = 0.2603 Millimol Dibromid in 10 ccm. Chloroform.
0,202 gr. KJ. in 10 ccm. Wasser.

t	x
3	0,0452
6	0,0688
9	0,0884
15	0,113
19	0,1203

Tab. XVII.

A = 0,457 Millimol Dibromid in 10 ccm. Chloroform.
0,3 gr. KJ. in 10 ccm. Wasser.

t	x
1	0,0490
2	0,0686
4	0,1225
6	0,1486
8	0,1633

Ersichtlich ist, dass, da die innerhalb eines Tages aus der Dibromhydrozimtsäure abgespaltene Brommenge nur etwa $^1/_{10}$ der vorhandenen Säuremenge ist, die in den kurzen Titrationszeiten (5 Min.) abgespaltene Brommenge bei den Versuchen (C, I) viel zu gering ist, um Störungen zu verursachen.

Da die Zersetzung der Dibromhydrozimtsäure ein monomolekularer Vorgang ist, habe ich auch noch die k-Werte nach der Gleichung für eine monomolekulare Reaktion: $\frac{1}{t} . \log. \text{nat.} \frac{A}{A-x} = k$ mit Hilfe der Brigg'schen Logarithmen berechnet. Man kann aber nicht erwarten, dass die Gleichung in diesem Falle zu konstanten Werten führt; denn da in den Reagenzgläsern getrennte Schichten von Chloroform und Wasser sich befanden, handelt es sich um ein heterogenes System, bei welchem der Einfluss der Diffusionsgeschwindigkeit und der Oberfläche für die Reaktionsgeschwindigkeit in Rechnung zu ziehen sind. Immerhin können die k-Werte annähernd als ein Mass für die Zersetzungsgeschwindigkeit betrachtet werden, und deshalb will ich sie der Vollständigkeit halber angeben:

Zu Tab. XV.	Zu Tab. XVI	Zu Tab. XVII.
k	k	k
$3{,}5 . 10^{-2}$	$2{,}7 . 10^{-2}$	$4{,}9 . 10^{-2}$
2,4	2,2	3,5
1,9	2,0	3,4
1,9	1,6	2,8
	1,4	2,4

II. Die Addition von Jod an Allylalkohol.

Als zweites Beispiel für die Messung der Geschwindigkeit der Addition von Halogenen an organische Körper wählte ich den Allylalkohol. Die Addition von Chlor und Brom an ihn geht so schnell vor sich, dass quantitative Messungen nicht möglich waren (Tollens Ann. d. Ch. 156, 164; Isidor Fink, Monatshefte f. Ch. 1887, 561; Markownikoff, Zeitschr. f. Chem. 1864, 68). Die Addition von Jod dagegen lässt sich bequem beobachten. Auch in diesem Falle haben wir es mit einer bimolekularen Reaktion zu tun; denn die Bildungsgleichung für die Addition von Jod an Allylalkohol lautet nach Hübner und Lellmann (Ber. 13, 460; 14, 207):

$$CH_2:CH \cdot CH_2OH + J_2 = CH_2J \cdot CHJ \cdot CH_2OH.$$

A. Reinigung der Materialien.

Der Allylalkohol wurde von Kahlbaum rein bezogen, zweimal je 3 Stunden mit gebranntem Kalk und nochmal mit metallischem Calcium erhitzt, bis der Siedepunkt sich nicht mehr änderte. Siedepunkt $94{,}5^0$—$95{,}5^0$ b. 747,1 mm. B. d. $25^0/25^0 = 0{,}8491$.

Das von Kahlbaum bezogene Jod wurde einmal mit Jodkalium und dann noch mehrmals für sich allein sublimiert und über Chlorcalcium getrocknet.

Die Lösungsmittel waren dieselben wie bei den Versuchen mit Zimtsäure und wurden auch ebenso behandelt.

B. Versuchsmethode.

Da wegen der geringeren Flüchtigkeit des Jods ein Verlust desselben weniger zu befürchten war als beim Brom, wurden die weiter unten beschriebenen Versuchsreihen in gut schliessenden hellen Stöpselflaschen ausgeführt. 10 ccm. Allylalkohol wurden zu 10 ccm. Jodlösung pipettiert und das Gemisch im Thermostaten bei 25^0 sich selbst überlassen. Das Jod, welches sich nicht addiert hatte, wurde titriert und gab nach Abzug von der ursprünglich vorhanden gewesenen Jodmenge das verbrauchte Halogen an. Auch in diesem Falle trat nachträglich eine Bläuung auf. Es ist dies auf die Zersetzlichkeit des Dijodpropylalkohols zurückzuführen. Da aber diese im Verhältnis zu der kurzen Dauer einer Titration sehr langsam vor sich geht, konnte ich sie vernachlässigen.

C. Versuche.

In den folgenden Tabellen bedeuten A die Millimolmenge Allylalkohol und B die Millimolmenge J_2 in 20 ccm. Lösung, t die Zeiten in Stunden, x die umgesetzten Millimolmengen und k die Konstanten. Zur Berechnung wurden auch hier die Brigg'schen Logarithmen benutzt.

I. Versuche in Chloroform.

Tab. XVIII.

A = 2,983. B = 0,6847.

t	x	k
16	0,1598	$2{,}5 . 10^{-3}$
25	0,2789	3,2
31	0,2910	2,7
44	0,3379	2,4
70	0,4691	2,7

Tab. XIX.

A = 4,365. B = 0,6279.

t	x	k
9	0,1312	$2{,}6 . 10^{-3}$
21	0,2962	3,1
26	0,3323	2,9
32	0,3890	3,2
40	0,3988	2,7
53	0,4780	2,9

Tab. XX.

A = 1,0315. B = 0,5344.

t	x	k
46	0,2098	$5{,}2 . 10^{-3}$
120	0,3563	4,9
144	0,3835	4,9
$214^1/_2$	0,4005	3,6
312	0,4206	2,8

Tab. XXI.

A = 1,0297. B = 0,5344.

t	x	k
24	0,1153	$4{,}5 . 10^{-3}$
$70^1/_2$	0,2771	5,2
93	0,3128	5,9
120	0,3331	4,3
168	0,3568	3,5

Tab. XXII.

A = 0,5945. B = 0,5344.

t	x	k
$38^1/_2$	0,0945	$4{,}0 . 10^{-3}$
72	0,1633	4,4
102	0,1930	3,9
$141^1/_2$	0,2311	3,8
196	0,2449	3,0
270	0,2831	2,9
338	0,3078	2,8

Tab. XXIII.

A = 0,5995. B = 0,5344.

t	x	k
43	0,1088	$4{,}3 . 10^{-3}$
$87^1/_2$	0,1980	4,7
$161^1/_2$	0,2662	4,2
257	0,2846	3,1
382	0,3043	2,4

Das Jod addiert sich verhältnismässig langsam an Allylalkohol. Ist die Alkoholkonzentration bedeutend grösser als die Jodkonzentration, so sind die Konstanten von den Anfangskonzentrationen unabhängig, wie es ja auch die Theorie verlangt, und befriedigend (Tab. XVIII u. XIX). Ist die Alkoholkonzentration dagegen gleich der des Jods (Tab. XXII u. XXIII) oder doppelt so gross wie diese (Tab. XX u. XXI), so liegen die k-Werte etwas höher und weisen einen Gang auf. Doch ist in den ersten Werten die Andeutung einer Konstanz wohl erkennbar. Es muss also bei den sehr langen Versuchsdauern, welche bei diesen geringeren Konzentrationen zur Beobachtung kommen, eine anhaltende Ursache vorhanden sein, welche die Geschwindigkeit verlangsamt. Eine solche Störung ist, wenn auch nicht nachgewiesen, so doch recht möglich, da innerhalb 8—14 Tagen langsame Nebenreaktionen — etwaige Substitutionen etc. — sich bemerkbar machen können, die nach 2—3 Tagen, den

längsten Versuchsdauern der höheren Konzentrationen, noch nicht wesentlich auffallen.

II. Versuche in Tetrachlorkohlenstoff.

Tab. XXIV.

A = 4,376. B = 0,5351.

t	x	k
4	0,1767	$1{,}0.10^{-2}$
$5^1/_2$	0,2368	1,1
8	0,3125	1,1
$18^1/_2$	0,4468	1,0

Tab. XXV.

A = 4,375. B = 0,545.

t	x	k
$4^1/_2$	0,1913	$0{,}9.10^{-2}$
5	0,2322	1,1
6	0,2514	1,1
8	0,3029	1,0
10	0,3332	1,0

Die Geschwindigkeit der Reaktion in Tetrachlorkohlenstoff ist etwa 3—4 mal so gross, wie in Chloroformlösung. Dasselbe zeigte sich bei den Versuchen mit Zimtsäure und Brom.

III. Versuche in Schwefelkohlenstoff.

Tab. XXVI.

A = 4,411. B = 0,539.

t	x	k
7	0,1911	$6{,}3.10^{-3}$
9	0,2479	7,0
16	0,3685	7,5
19	0,3871	6,9
$26^1/_2$	0,4312	6,4

Tab. XXVII.

A = 5,0798. B = 0,548.

t	x	k
$7^1/_2$	0,2543	$7{,}3.10^{-3}$
19	0,4366	7,6
30	0,4807	6,4

Tab. XXVIII.

A = 2,481. B = 0,539.

t	x	k
20	0,1480	$2{,}9.10^{-3}$
$45^1/_2$	0,2769	3,0
$54^1/_2$	0,3107	2,9
67	0,3322	2,7

Tab. XXIX.

A = 2,750. B = 0,548.

t	x	k
12	0,1181	$3{,}3.10^{-3}$
$53^1/_2$	0,3670	3,6
72	0,4185	3,5

Die Konstanten von Tabelle XXVIII und XXIX sind etwa ebenso gross wie die Konstante des Chloroformversuches in Tabelle XVIII mit derselben Jod- und Alkoholkonzentration. Dagegen sind die Konstanten von Tabelle XXVI und XXVII etwa doppelt so gross. Wir haben hier die merkwürdige Tatsache, dass die Geschwindigkeitskonstanten mit der Anfangskonzentration der reagierenden Stoffe variieren, während nach der Gleichung der bimolekularen Reaktion k von der Konzentration unabhängig sein müsste. Während in den Tabellen XXVI—XXIX die Jodkonzentrationen etwa gleich sind, verhalten sich die Alkoholkonzentrationen wie 2 : 1, d. h. ebenso wie die Konstanten. Diese Erscheinung weist auf eine Komplikation hin, deren nähere Beschaffenheit unbekannt ist. Sie ist aber doch nicht die einzige Ausnahme von der Regel, die bisher gefunden wurde. Auch Burke und Donnan (J. Chem. Soc. 85,553)

haben bei der Umsetzung von Alkyljodiden mit Silbernitrat in alkoholischer Lösung einen bimolekularen Reaktionsverlauf feststellen können, bei dem sich in jeder Versuchsreihe Konstanten zeigten, die von den gewählten Anfangskonzentrationen abhängig sind. Eine Erklärung für dieses eigenartige Verhalten haben auch sie nicht gefunden.

Für die von mir untersuchten Fälle, bei denen ein grösserer Ueberschuss von Allylalkohol verwendet wurde, kann man noch eine andere Reaktionsgleichung ausrechnen unter der Annahme, dass die Konzentration des Alkohols nur unbedeutend durch die Reaktion geändert wird. Führt man diese Konzentration daher als konstant in die Gleichungen ein (Ostwald, Lehrbuch II, 2, 230. 1896—1902. S. auch W. Biltz, Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 409), so ergeben sich die Beziehungen einer scheinbar monomolekularen Reaktion:

$$\frac{dx}{dt} = KA(B-x)$$

$$KA = K_1$$

$$\frac{dx}{dt} = K_1 (B-x)$$

Nach der bekannten Integration folgt:

$$\frac{1}{t} . \log. \text{nat.} \frac{B}{B-x} = K_1$$

In den folgenden Reihen sind für einige der vorhergehenden Tabellen, wo A erheblich grösser als B ist, diese neuen Werte berechnet, die wirklich konstant erscheinen (anstelle der natürlichen wurden die Brigg'schen Logarithmen benutzt.)

Zu Tab. XIX.	Zu Tab. XVIII.	Zu Tab. XXVI.
$K_1 = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$	$K_1 = 7{,}2 \cdot 10^{-3}$	$K_1 = 2{,}7 \cdot 10^{-2}$
1,3	9,1	3,0
1,3	7,8	3,1
1,3	6,7	2,9
1,1	7,2	2,6
1,2		

Ein Blick auf diese neuen Konstanten der Tabellen XVIII und XIX zeigt, dass diese Werte von den Anfangskonzentrationen abhängen, was als theoretische Folgerung der obigen Gleichung erscheint, in der K_1 gleich KA gesetzt worden ist, sodass K_1 stets mit A (der Anfangskonzentration des Alkohols) variiert. Es ist dies bekanntlich ein prinzipieller Unterschied dieser scheinbar monomolekularen Reaktion von einer wirklich monomolekularen, wo die Konstanten in jeder Versuchsreihe denselben Wert zeigen müssen. Die K_1-Werte von Tabelle XVIII und XIX zeigen dasselbe Verhältnis wie die Alkoholkonzentrationen.

IV. Versuche in den Gemengen der Lösungsmittel.

Von grossem Interesse war es, zu untersuchen, wie die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Jod und Allylalkohol in den Gemengen der Lösungsmittel sich gestalten würde. Es erscheint fraglos, dass die Untersuchung von Lösungsmittelgemengen sehr wesentlich dazu beitragen kann, die Wirkung der Lösungsmittel auf die Vorgänge in der Lösung überhaupt näher kennen zu lernen. Wenn man von zwei definierten Lösungen ausgeht und sie schrittweise zur Mischung bringt, so werden die Eigenschaften der Gemenge mit den aus den Einzeleigenschaften berechneten Mittelwerten entweder übereinstimmen oder Abweichungen aufweisen. In jedem Falle wird das Auffinden eines Zusammenfallens der Mittelwerte oder einer Abweichung von ihnen für die Charakterisierung des Einflusses der Lösungsmittel von Bedeutung sein. Das ist freilich ein Weg zum Studium der Lösungsmittel, der mit Erfolg nur dann betreten werden kann, wenn er von einer sehr breiten experimentellen Grundlage ausgeht. In diesem Sinne sollen die nachfolgenden Versuche einen kleinen experimentellen Fortschritt bedeuten[1]).

[1]) Wegen des eigenartigen Verhaltens der Reaktion in Schwefelkohlenstofflösung verwandte ich für alle derartigen Versuche etwa die gleichen Konzentrationen an Allylalkohol und Jod.

Versuche in Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff-mengen.

Tab. XXX.

$^1/_4 CHCl_3 + {}^3/_4 CCl_4$.

A = 4,422 B = 0,5382

t	x	k
3	0,0687	$4{,}5 . 10^{-3}$
20	0,3473	5,3
29	0,4019	4,9

Tab. XXXI.

$^1/_2 CHCl_3 + {}^1/_2 CCl_4$

A = 4,376 B = 0,6573

t	x	k
10	0,2408	$4{,}7 . 10^{-3}$
23	0,4246	4,8
$30^1/_2$	0,4746	4,5

Tab. XXXII.

$^3/_4 CHCl_3 + {}^1/_4 CCl_4$

A = 4,433 B = 0,5382

t	x	k
21	0,2499	$3{,}0 . 10^{-3}$
29	0,3070	3,0
39	0,3610	2,9

In reinem Chloroform war die Konstante etwa $3{,}0 \cdot 10^{-3}$ in reinem Tetrachlorkohlenstoff = $1{,}0 \cdot 10^{-2}$. Die Kombination der beiden Lösungsmittel ergibt, dass die Tetrachlorkohlenstoffkonstante bei Gegenwart einer verhältnismässig geringen Menge von Chloroform schon stark herabgedrückt wird und beim Verhältnis $^3/_4 CHCl_3 + {}^1/_4 CCl_4$ von einem Einfluss des Tetrachlorkohlenstoffs überhaupt nichts mehr zu merken ist. Dieselbe Beobachtung konnte ich machen, als ich Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff gemischt als Lösungsmittel verwandte.

Versuche in Schwefelkohlenstoff-Tetrachlorkohlenstoffgemengen.

Tab. XXXIII.

$^1/_4 CS_2 + {}^3/_4 CCl_4$

A = 4,425 B = 0,5302

t	x	k
4	0,1249	$8{,}4 . 10^{-3}$
6	0,2123	8.6
8	0,2656	8,8
11	0,3337	9,2

Tab. XXXIV.

$^1/_2 CS_2 + {}^1/_2 CCl_4$

A = 4,498 B = 0,5483

t	x	k
5	0,1960	$8{,}7 . 10^{-3}$
$7^1/_2$	0,2347	7,4
11	0,3312	8,5
23	0,4356	7,1

Tab. XXXV.

$^3/_4 CS_2 + {}^1/_4 CCl_4$

A = 4,471 B = 0,5361

t	x	k
9,66	0,2602	$6{,}8 . 10^{-3}$
11	0,2852	7,1
21	0,4092	6,9
23	0,4126	6,8

Versuche in Chloroform-Schwefelkohlenstoffgemengen.

Tab. XXXVI.

$^1/_4 CHCl_3 + {}^3/_4 CS_2$

A = 4,433 B = 0,5341

t	x	k
28	0,2940	$2{,}9 . 10^{-3}$
44	0,3577	2,6
53	0,3871	2,9

Tab. XXXVII.

$^1/_4\,CHCl_3 + {}^3/_4\,CS_2$

A = 4,437 B = 0,5252

t	x	k
25	0,2565	$2{,}7.10^{-3}$
43	0,3555	2,7
$67^1/_2$	0,4135	2,4

Tab. XXXVIII.

$^1/_2\,CHCl_3 + {}^1/_2\,CS_2$

A = 4,483 B = 0,5481

t	x	k
5	0,0833	$3{,}2.10^{-3}$
11	0,1671	3,3
23	0,2837	3,2

Tab. XXXIX.

$^3/_4\,CHCl_3 + {}^1/_4\,CS_2$

A = 4,419 B = 0,5341

t	x	k
28	0,2342	$2{,}1.10^{-3}$
44	0,3141	2,1
56	0,3685	2,2
$67^1/_2$	0,3773	1,9

Tab. XL.

$^3/_4\,CHCl_3 + {}^1/_4\,CS_2$

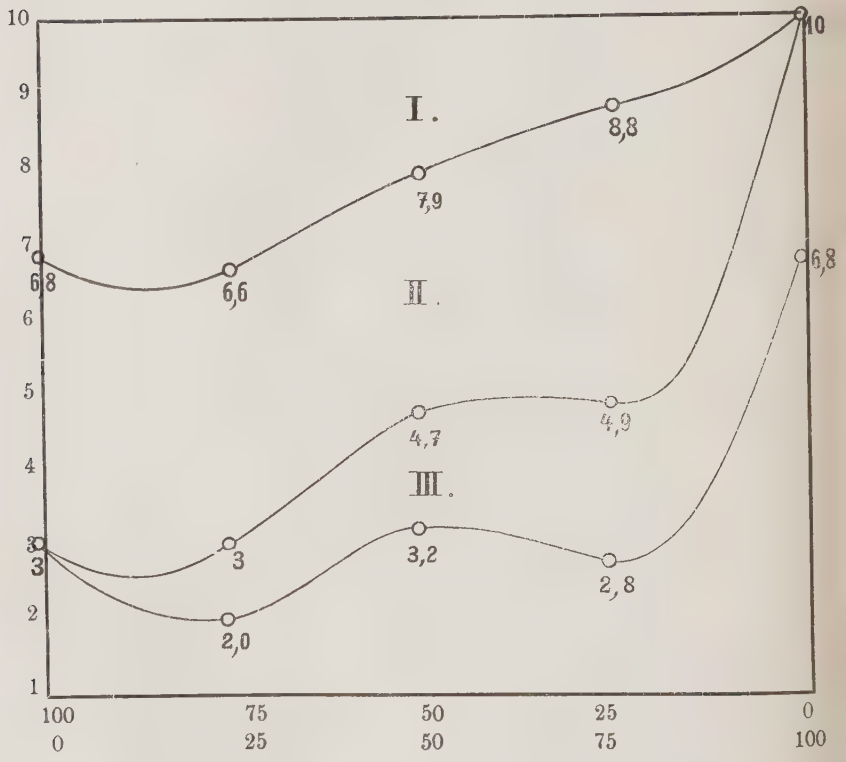
A = 4,425 B = 0,5252

t	x	k
25	0,2072	$2{,}0.10^{-3}$
43	0,3131	2,2
$65^1/_2$	0,3764	2,0

Wie man erkennt, wird in diesem Gemenge beim Ueberschuss von Chloroform die Konstante sogar unter den Wert der Konstanten in reinem Chloroform herabgedrückt.

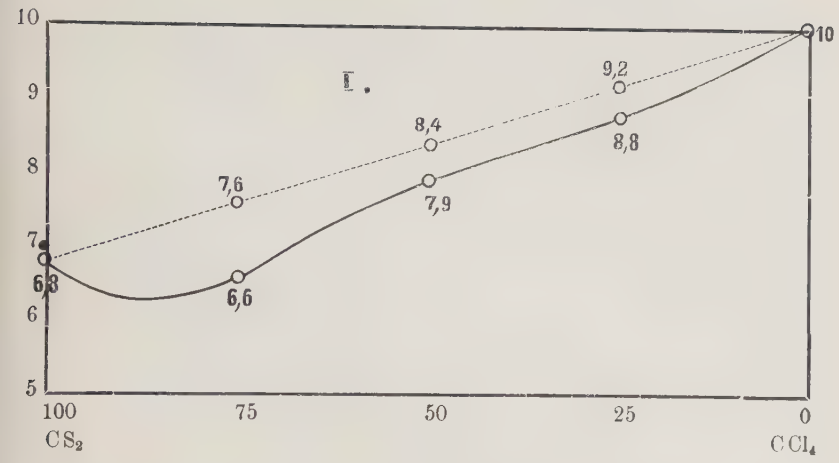
Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten in den Gemengen von Lösungsmitteln ist also sehr individuell und

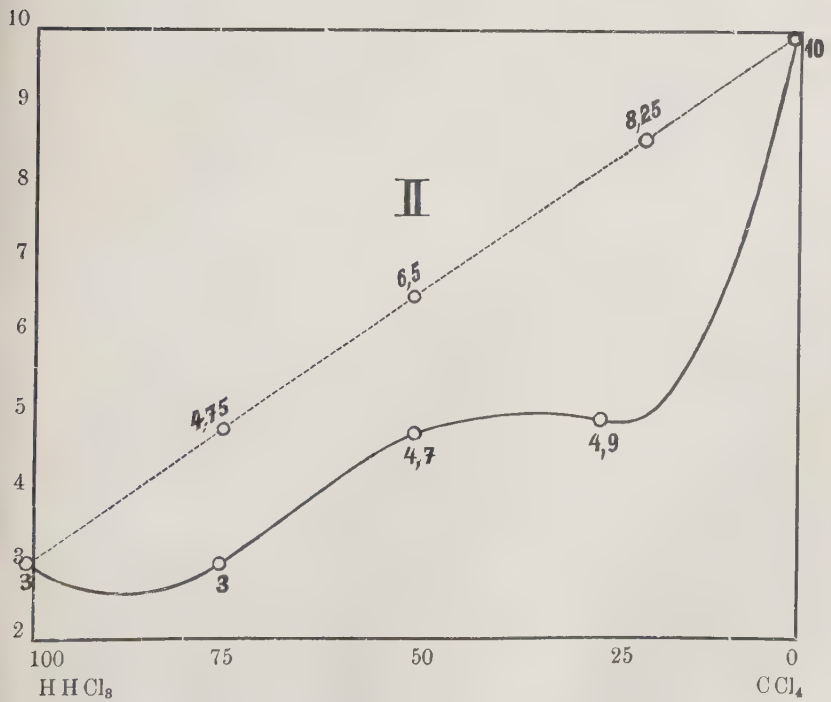
keineswegs additiv. Es lässt sich am besten durch ein Kurvenbild darstellen, in dem auf der Ordinaten-Achse die Mittelwerte der Konstanten, auf der Abcissen-Achse die Zusammensetzung der Lösungsmittel angegeben sind.

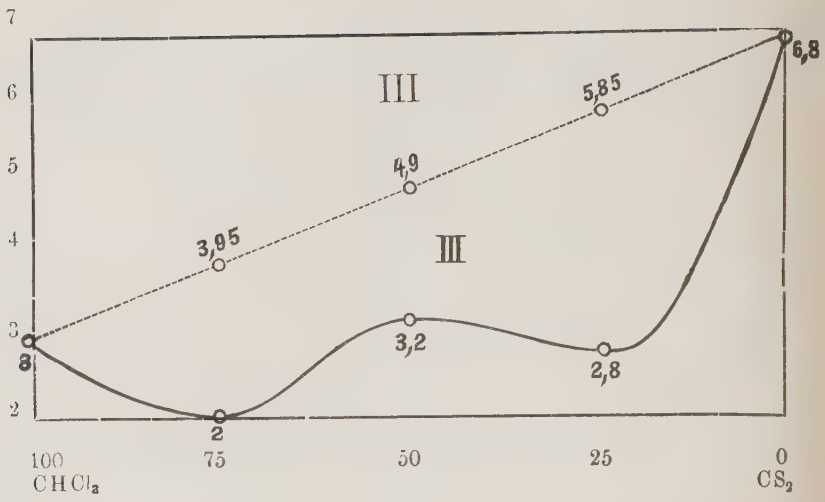


I ist die Kurve für das Schwefelkohlenstoff-Kohlenstofftetrachloridgemenge, II diejenige für das Chloroform-Kohlenstofftetrachloridgemenge, III die für das Chloroform-Schwefelkohlenstoffgemisch.

Die drei folgenden Kurvenbilder sollen die Abweichungen der gefundenen Werte von den Werten darlegen, die nach der Mischungsregel für die einzelnen Gemenge berechnet sind. Auf den ausgezogenen Linien liegen die gefundenen, auf den punktierten die berechneten Konstanten.


I.
10
9
8
7
6
5
9,2
8,4
7,6
8,8
7,9
6,6
6,3
10
100
75
50
25
0
CS2
CCl4


II
10
9
8
7
6
5
4
3
2
8,25
6,5
4,75
4,7
4,9
3
3
10
100
75
50
25
0
H H Cl3
CCl4



Alle gefundenen Kurven liegen unterhalb der berechneten, die natürlich eine gerade Linie sein muss. Hervorzuheben aber ist, dass die Abweichung von der Mischungsregel bei dem $CHCl_3 + CCl_4$-Gemenge und $CHCl_3 + CS_2$-Gemeng annähernd gleich ist.

Eine Zusammenstellung der Abweichungen lässt dies noch deutlicher hervortreten.

$CHCl_3 + CCl_4$

	ber.	gef.	Abweichungen.
75/25 %	4,75	3,0	1,75
50/50 %	6,5	4,7	1,8
25/75 %	8,25	4,9	3,35

$CHCl_3 + CS_2$

	ber.	gef.	Abweichungen.
75/25 %	3,95	2,0	1,95
50/50 %	4,95	3,2	1,75
25/75 %	5,85	2,8	3,05

Die Abweichungen der für das $CS_2 + CCl_4$-Gemenge gefundenen Konstanten von den berechneten nehmen mit steigendem CCl_4-Gehalt ab. — Es existiert, soweit mir die Durchsicht der Literatur möglich war, bisher nur eine Arbeit, in welcher der Einfluss der Gemenge derartiger in-

differenter[1]) Lösungsmittel auf den Verlauf einer Reaktion studiert worden ist, und zwar von De Hemptinne und Bekaert (Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 224). Hemptinne wählte die bekannte von Menschutkin untersuchte Reaktion. Er liess Triäthylamin auf Aethylbromid einwirken. Ich führe hier die Werte der Geschwindigkeitskoefficienten, die er bei 66° in Benzol- resp. Acetonlösung, Benzol- resp. Chlorbenzollösung und den Gemengen der Lösungsmittel erhielt, tabellarisch auf. Die Reaktion verläuft bimolekular (s. S. 13).

Tab. A.

Lösungsmittel	k . A
Reines Aceton	$24{,}0 . 10^{-4}$
Aceton 80 %, Benzol 20 %	22,0
„ 50 %, „ 50 %	15,4
„ 20 %, „ 80 %	8,4
Reines Benzol	2,3

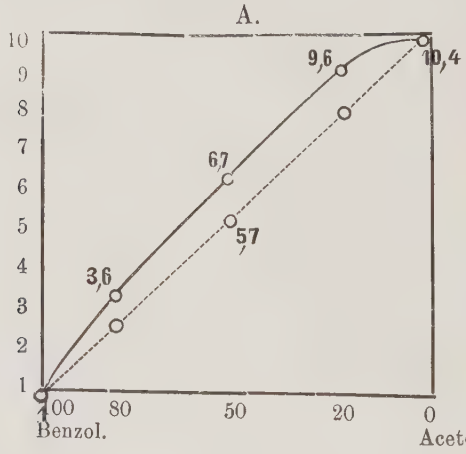
Tab. B.

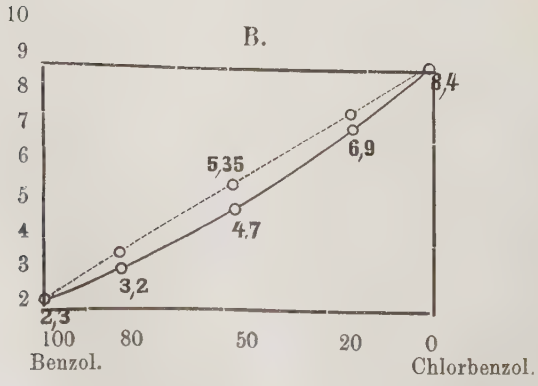
Lösungsmittel	k . A
Reines Chlorbenzol	$8{,}4 . 10^{-4}$
80 % Chlorbenz. 20 % Benzol	6,9
50 % „ 50 % „	4,7
20 % „ 80 % „	3,2
Reines Benzol	2,3

Wie aus dieser Zutammenstellung hervorgeht, wird durch einen steigenden Zusatz des Lösungsmittels, in dem die K-Werte am kleinsten sind (Benzol), die in Aceton- resp. Chlorbenzollösung gefundene grössere Geschwindigkeitskonstante beständig kleiner. Zeichnet man nun für diese Reaktion die berechneten und gefundenen Werte für die Reaktionsgeschwindigkeit in Kurvenbilder ein, wo wieder auf der Abcissenachse die Zusammensetzung des Lösungsmittels und auf der Ordinate die Konstanten aufgetragen

[1]) Ich sehe von Versuchen über die Zuckerinversion und die Verseifung von Methylacetat in Alkohol- und Aceton-Wassergemengen ab, da bekanntlich Alkohole und Wasser auf die gelösten Stoffe stark einwirken (starke Dissociation, Hydrat- und Alkoholatbildung), also keineswegs indifferent sind, und da ausserdem das eine Lösungsmittel (Wasser) an der Reaktion beteiligt ist.

sind, so tritt nicht nur ein deutlicher Unterschied zwischen der Vereinigungsgeschwindigkeit von Triäthylamin und Aethylbromid in Benzol-Acetongemengen einerseits und Benzol-Chlorbenzolgemengen andererseits in Erscheinung, sondern es zeigt sich auch gar keine Aehnlichkeit mit der von mir in den Lösungsmittelgemengen: $CHCl_3 + CCl_4$, $CHCl_3 + CS_2$ und $CS_2 + CCl_4$ studierten Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Jod und Allylalkohol.





Im Kurvenbild A[1]) (Aceton- + Benzollösung) ist die gefundene Geschwindigkeit grösser, als die nach der Mischungsregel berechnete; im Kurvenbild B (Chlorbenzol + Benzollösung) ist die gefundene Geschwindigkeit kleiner. Ein Vergleich mit den entsprechenden Kurvenbildern, welche die berechneten und gefundenen Geschwindigkeitskonstanten für die von mir beobachtete Reaktion enthalten, zeigt, dass die Differenzen zwischen den von Hemptinne gefundenen und berechneten Werten viel kleiner sind als bei mir.

Aus den bisher vorhandenen — sehr spärlichen und dringend der Vervollständigung bedürfenden — Versuchen lässt sich also folgender allgemeiner Schluss ziehen:

Die in einem Lösungsmittelgemenge beobachteten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind nicht gleich den nach der Mischungsregel aus den Konstanten der Komponenten berechneten Werte. Je nach der Reaktion und den gewählten Lösungsmittelpaaren werden die gefundenen Konstanten grösser oder kleiner als die berechneten sein.

[1]) Hier ist der Wert 2,3 gleich 1 gesetzt.

Lebenslauf.

Ich, Bruno Mylius, bin der Sohn des Regierungs- und Baurates Paul Mylius in Liegnitz und seiner verstorbenen Gemahlin Martha geb. von Schütz und wurde am 10. Dezember 1883 zu Rathenow, Kreis Westhavelland, geboren. Ich bin evangelisch. Den ersten Unterricht genoss ich in der Volksschule zu Cochem a. d. Mosel. Dann besuchte ich die Vorschule des Kaiserin-Augusta-Gymnasiums in Coblenz, das Gymnasium selbst, das Marzellen-Gymnasium in Cöln a. Rh. und das Königliche Gymnasium der Ritterakademie in Liegnitz. Letzteres verliess ich Ostern 1903 mit dem Zeugnis der Reife und wandte mich dem Studium der Naturwissenschaften insbesondere der Chemie zu.

Mit Ausnahme der ersten beiden Semester, die ich in München zubrachte, studierte ich hier in Breslau.

Am 1. August 1905 bestand ich das Verbandsexamen, am 4. Dezember 1907 das Examen rigorosum.

Seit dem 9. Dezember bin ich Assistent bei Herrn Professor Dr. Rosenfeld.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, von Baeyer, Baumgartner, Freudenthal, Giesenhagen, Goebel, Herz, Hintze, Ladenburg, Lummer, Jul. Meyer, Piloty, Röntgen, Sachs, Sackur, Schäfer.

Ihnen allen spreche ich meinen ergebensten Dank aus.

Thesen.

1) Durch die Entdeckung der radioaktiven Erscheinungen wird wahrscheinlich eine Änderung der bisherigen Definition eines chemischen Elementes notwendig sein.
2) Aus dem bisher vorhandenen Tatsachenmaterial kann kein allgemeiner Schluss über den Einfluss des Lösungsmittels auf den Verlauf chemischer Reaktionen gezogen werden.
3) Die Frage nach der Existenz flüssiger Kristalle ist nicht entschieden.